

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-343790

(43)Date of publication of application : 29.11.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/314  
C23C 16/34  
C23C 16/40  
C23C 16/44  
H01L 21/283  
H01L 21/285  
H01L 21/3205  
H01L 21/8242  
H01L 27/108  
H01L 29/78

(21)Application number : 2001-150289

(71)Applicant : NEC CORP

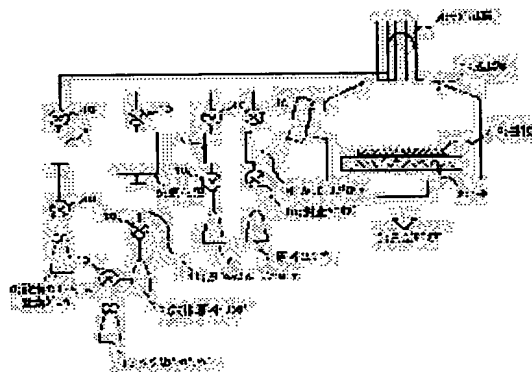
(22)Date of filing : 21.05.2001

(72)Inventor : ENDO KAZUHIKO  
NISHIFUJI TETSUSHI**(54) VAPOR-PHASE DEPOSITION METHOD OF METALLIC COMPOUND THIN FILM AND METHOD FOR MANUFACTURING SEMICONDUCTOR DEVICE**

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a vapor-phase deposition method by which an oxide film or a nitride film of high-permittivity materials exhibiting uniform and proper film quality is deposited on a substrate by a vapor-phase atomic layer deposition method without using chloride salt materials, and to provide a method for manufacturing semiconductor devices.

**SOLUTION:** Material such as zirconium, hafnium or an organic metallic compound such as a lanthanoid compound and an oxidizing reagent or nitriding reagent made of nitrogen radical or mixture radical of oxygen and nitrogen are used. A metallic compound thin film is deposited by each atomic layer by alternately applying the material and the radical. Since no metallic chloride salt material and no water is used, no residual chlorine or carbon is left in the film and a high-quality thin film exhibiting a high uniformity of thickness can be formed.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-343790  
(P2002-343790A)

(43) 公開日 平成14年11月29日 (2002. 11. 29)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコード* (参考)
H 0 1 L 21/314		H 0 1 L 21/314	A 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/34		C 2 3 C 16/34	4 M 1 0 4
	16/40	16/40	5 F 0 3 3
	16/44	16/44	A 5 F 0 5 8
H 0 1 L 21/283		H 0 1 L 21/283	D 5 F 0 8 3

審査請求 未請求 請求項の数17 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-150289 (P2001-150289)

(22) 出願日 平成13年 5 月 21 日 (2001. 5. 21)

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社  
東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 遠藤 和彦

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株  
式会社内

(72) 発明者 西藤 哲史

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株  
式会社内

(74) 代理人 100114672

弁理士 宮本 恵司

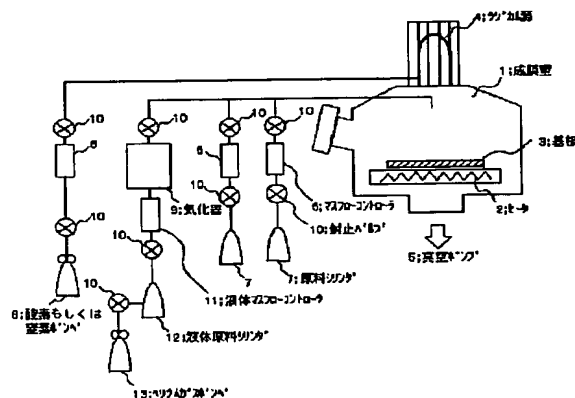
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属化合物薄膜の気相堆積方法及び半導体装置の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塩化物原料を用いることなく、高誘電率材料の酸化膜や窒化膜を、気相原子層堆積法で均一かつ良好な膜質で基板上に堆積することができる気相堆積方法、及び、半導体装置の製造方法の提供。

【解決手段】 ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物等の有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、原料とラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層ごとに堆積するものであり、金属塩素物原料及び水を用いないことにより、膜中への塩素や炭素の残留を防止し、高品位かつ高い膜厚均一性の薄膜を形成することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】基板上に原子層ごとに金属化合物薄膜を堆積する気相堆積方法であって、

有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素及び窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、前記原料と前記ラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層オーダーで堆積することを特徴とする、金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 2】前記酸素ラジカルが酸素ガスから生成され、前記窒素ラジカルが窒素ガス又はアンモニアガスから生成され、前記混合ラジカルが NO、N<sub>2</sub>O 又は NO<sub>2</sub> を含む NO 系ガスから生成されることを特徴とする、請求項 1 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 3】前記金属化合物薄膜の堆積に際し、反応室内の水分圧を 10<sup>-4</sup> Pa 以下に保持し、水と有機金属化合物との気相反応を抑制することを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 4】前記金属化合物薄膜の堆積に際し、基板温度を、前記有機金属化合物原料の自己分解が発生しない温度に設定することを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 5】前記基板温度を、前記金属化合物薄膜がアモルファス状態で堆積される温度範囲に設定することを特徴とする、請求項 4 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 6】前記有機金属化合物原料としてターシャリーブトキシ・ハフニウムを用いる場合において、前記基板温度を、常温から 300℃の温度範囲に設定することを特徴とする、請求項 5 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 7】シリコン基板上に酸素ラジカル又は窒素ラジカルを照射して、前記シリコン基板表面にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜を形成した後、同一の装置内で連続して、前記有機金属化合物原料を用いて前記金属化合物薄膜を堆積することを特徴とする、請求項 1 乃至 6 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 8】前記金属化合物薄膜を、複数の有機金属化合物を混合した原料を用いて形成することを特徴とする、請求項 1 乃至 7 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 9】前記有機金属化合物原料の混合比を可変することにより、成膜される前記金属化合物薄膜の膜組成を制御することを特徴とする、請求項 8 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 10】前記有機金属化合物が、ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物のいずれかを含むことを特徴とする、請求項 1 乃至 9 のいずれかに記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 11】前記有機金属化合物が、ターシャリーブトキシ・ハフニウム、アセチルアセトネート・ハフニウ

ム、ジエチルアミノ・ハフニウム、ターシャリーブトキシ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミノ・ジルコニウムのいずれかを含むことを特徴とする、請求項 10 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 12】前記有機金属化合物に、更に、トリメチルアルミニウム又はテトラメチルシランを混合した原料を用い、アルミネート又はシリケート化合物を堆積することを特徴とする、請求項 11 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 13】前記有機金属化合物が、ランタン、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのジビバロイルメタネート化合物を含むことを特徴とする、請求項 10 記載の金属化合物薄膜の気相堆積方法。

【請求項 14】請求項 1 乃至 13 のいずれか一の方法を用いて、ゲート絶縁膜を成膜することを特徴とする、MOS トランジスタの製造方法。

【請求項 15】請求項 1 乃至 13 のいずれか一の方法を用いて、多層配線層に用いるバリア層を成膜することを特徴とする、半導体装置の製造方法。

【請求項 16】前記バリア層が、前記有機金属化合物原料としてテトラジメチルアミノチタンを用い、窒素ラジカルを照射して形成される TiN、又は、前記有機金属化合物原料としてペンタジメチルアミノタンタルを用い、窒素ラジカルを照射して形成される TaN からなることを特徴とする、請求項 15 記載の半導体装置の製造方法。

【請求項 17】請求項 1 乃至 13 のいずれか一の方法を用いて、キャパシタ容量絶縁膜を成膜することを特徴とする、DRAM の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属化合物薄膜の気相堆積方法及び半導体装置の製造方法に関し、特に、金属酸化物又は金属窒化物薄膜を原子層毎に堆積する気相堆積方法及び該方法により絶縁膜を堆積する半導体装置の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、半導体超高集積回路 (LSI) の集積度の上昇により、各種の薄膜をいかに信頼性・均一性よくシリコンウエハー上に形成するかが LSI 製造上の重要な課題となっている。特に、MOS 型電界効果トランジスタのゲートに使用されるゲート絶縁膜には、低いリーク電流のほか、高耐圧と高い信頼性、膜厚の均一性が求められる。これまでは、主に SiO<sub>2</sub> 系の絶縁膜がゲート絶縁膜として使用されており、熱酸化による堆積が行われている。また、ゲート絶縁膜上にはゲート電極として通常は減圧 CVD 法によりポリシリコン電極が堆積される。

【0003】しかしながら、近年ゲート絶縁膜はスケーリング則の要請から膜厚2nm以下に薄膜化されており、ゲート絶縁膜の薄膜化によりゲートリーク電流が増大するという問題が生じている。そこで、 $\text{SiO}_2$ よりも比誘電率の高い金属酸化物を新たに導入する検討が行われている。これは、リーク電流を低下するために絶縁膜の物理的な膜厚を厚く堆積しても、比誘電率の高い絶縁膜の場合には、 $\text{SiO}_2$ 膜（比誘電率4）に換算したときの実効的な膜厚を小さくすることができるためである。

【0004】これら金属絶縁膜は、シリコンと熱力学的に安定である必要があり、その観点から $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜、 $\text{ZrO}_2$ 膜、 $\text{HfO}_2$ 膜、あるいはランタノイド系元素の酸化物などの導入が検討されている（例えば、H. J. Osten, IEDMテクニカルダイジェスト2000、653ページ）。この中で $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜は、従来から絶縁材料として使用されているため、 $\text{SiO}_2$ に代わる最初の高誘電率膜として有望である。しかしながら、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜の比誘電率は約10とそれほど高くないため、より比誘電率の高い $\text{ZrO}_2$ （比誘電率25）膜や $\text{HfO}_2$ 膜（比誘電率30）、あるいはランタノイド系絶縁膜がさらに次の世代の材料として検討されている。または、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜中にZrあるいはHfを添加したアルミネート膜、あるいは $\text{SiO}_2$ 中にZrもしくはHfを添加したシリケート膜も有望視されている（例えば、L. Manchanda, IEDMテクニカルダイジェスト2000、23ページ）。

【0005】一方、ゲート絶縁膜の堆積においては、膜厚のウェハー面内均一性が極めて重要であり、例えば、8インチシリコンウェハー上に、換算膜厚1.5nmのゲート絶縁膜を堆積する場合に要求される膜厚均一性は、面内で $\pm 0.05\text{nm}$ 以内である。上記高誘電率ゲート絶縁膜の堆積には、反応性スパッタ、金属スパッタ後の熱酸化処理、化学的気相堆積（CVD: Chemical Vapor Deposition）など様々な手法が用いられているが、特に金属絶縁膜を1原子層ずつ積み重ねながら堆積する気相原子層堆積法（ALD: Atomic Layer Deposition）は、シリコンウェハー面内で極めて良好な膜厚均一性が得られるため、有力な堆積方法として注目を集めている。気相原子層堆積法で金属酸化物膜を原子層ごとに気相堆積するには、たとえば $\text{Al}_2\text{O}_3$ 膜ではトリメチルアルミニウム（TMA）と水との交互照射、 $\text{ZrO}_2$ および $\text{HfO}_2$ では塩化物原料と水との交互照射を行うことにより達成される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記したように、気相原子層堆積法によりZrやHfの酸化膜を堆積する場合は、原料ガスとして塩化物を用いるため、成膜後の酸化膜中に原料ガスに含まれる塩素が残留

し、その後の半導体の製造工程での著しい信頼性の低下を招いていた。また、ZrやHfのアルミネート膜やシリケート膜を導入する場合も原料に塩化物を用いるために、同様の塩素残留の問題を抱えていた。あるいはランタノイド系元素を導入する場合は、そもそも塩化物原料が固体であるため気相堆積を行うことが困難であった。

【0007】本発明は、上記問題点に鑑みてなされたものであって、その主たる目的は、塩化物原料を用いることなく、ZrもしくはHfの酸化膜や窒化膜、あるいはそれらを含むアルミネート膜およびシリケート膜、もしくはランタノイド系元素の酸化膜や窒化膜を、気相原子層堆積法で均一かつ良好な膜質で基板上に堆積することができる気相堆積方法及び半導体装置の製造方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明の気相堆積方法は、基板上に原子層ごとに金属化合物薄膜を堆積する気相堆積方法であって、有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素及び窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤とを用い、前記原料と前記ラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層オーダーで堆積するものである。

【0009】本発明においては、前記酸素ラジカルが酸素ガスから生成され、前記窒素ラジカルが窒素ガス又はアンモニアガスから生成され、前記混合ラジカルが $\text{NO}$ 、 $\text{N}_2\text{O}$ 又は $\text{NO}_2$ を含む $\text{NO}$ 系ガスから生成されることが好ましい。

【0010】また、本発明においては、前記金属化合物薄膜の堆積に際し、反応室内の水分圧を $10^{-4}\text{Pa}$ 以下に保持し、水と有機金属化合物との気相反応を抑制することが好ましい。

【0011】また、本発明においては、前記金属化合物薄膜の堆積に際し、基板温度を、前記有機金属化合物原料の自己分解が発生しない温度に設定することが好ましく、前記基板温度を、前記金属化合物薄膜がアモルファス状態で堆積される温度範囲、又は、前記有機金属化合物原料としてターシャリーブトキシ・ハフニウムを用いる場合において、前記基板温度を、常温から $300^\circ\text{C}$ の温度範囲に設定する構成とすることができる。

【0012】また、本発明においては、シリコン基板上に酸素ラジカル又は窒素ラジカルを照射して、前記シリコン基板表面にシリコン酸化膜又はシリコン窒化膜を形成した後、同一の装置内で連続して、前記有機金属化合物原料を用いて前記金属化合物薄膜を堆積する構成とすることもできる。

【0013】また、本発明においては、前記金属化合物薄膜を、複数の有機金属化合物を混合した原料を用いて形成し、前記有機金属化合物原料の混合比を可変することにより、成膜される前記金属化合物薄膜の膜組成を制

御する構成とすることができる。

【0014】また、本発明においては、前記有機金属化合物が、ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物のいずれかを含むことが好ましい。

【0015】また、本発明のMOSTランジスタの製造方法は、上記気相堆積方法を用いてゲート絶縁膜を成膜するものである。

【0016】また、本発明の半導体装置の製造方法は、上記気相堆積方法を用いて、多層配線層に用いるバリア層を成膜するものであり、前記バリア層が、前記有機金属化合物原料としてテトラジメチルアミノチタンを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTiN、又は、前記有機金属化合物原料としてペンタジメチルアミノタンタルを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTa<sub>2</sub>N<sub>3</sub>からなる構成とすることができる。

【0017】また、本発明のDRAMの製造方法は、上記気相堆積方法を用いて、キャパシタ容量絶縁膜を成膜するものである。

【0018】このように、本発明は、塩化物系の原料に代えてすべてに有機金属原料を用いることにより、膜中への塩素の残留を防止することができ、また、従来から用いられている水に代えて酸素ラジカルや窒素ラジカルを酸化剤もしくは窒化剤として用いることにより、水と有機金属原料との反応を防止し、金属酸化物や窒化物薄膜の原子層ごとの気相堆積を可能とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明に係る気相堆積方法は、その好ましい一実施の形態において、ジルコニウム、ハフニウム、又は、ランタノイド化合物等の有機金属化合物からなる原料と、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルからなる酸化剤又は窒化剤を用い、反応室内の水分圧 $10^{-4}$  Pa以下、基板温度300℃以下の条件で、原料とラジカルとを交互に照射して金属化合物薄膜を原子層ごとに堆積するものであり、原料に金属塩素物を、酸化剤に水を用いないことにより、膜中への塩素や炭素の残留を防止し、高品位かつ高い膜厚均一性の薄膜を形成することができる。

【0020】すなわち、基板上に有機金属原料を照射し飽和吸着させ、つづいて、従来から酸化剤として用いられていた水に代えて、酸素ラジカルを照射することにより、基板上に吸着している有機金属を酸化して炭素を除去し、同時に次の有機金属原料の吸着サイトを形成する手順を繰り返すことにより、原子層ごとの堆積を達成する。なお、酸素ラジカルに代えて窒素ラジカルを用いれば、金属の窒化膜が原子層ごとに形成され、酸素と窒素の混合ラジカルを用いれば、金属の酸窒化膜が原子層ごとに形成される。

【0021】なお、本明細書で記載する「原子層ごと」とは、厳密な意味での単原子層ごとではなく、各サイクルにおいて飽和吸着された有機金属原料で形成される膜

ごとを意味し、吸着される有機金属原料の大きさによる立体障害の影響でその膜厚は変化して、おおむね膜厚は1原子層以下の値を示すものと考えられる。また、酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルは、各々、酸素ガス、窒素ガス又はアンモニアガス、N<sub>2</sub>O、N<sub>2</sub>O又はNO<sub>2</sub>を含むNO系ガスから生成されるラジカルを指すものとする。

【0022】

【実施例】上記した本発明の実施の形態についてさらに詳細に説明すべく、本発明の実施例について、図1及び図2を参照して説明する。図1は、本発明で用いる気相原子層堆積装置の概略図である。成膜室1は、ドライポンプとドラッグ分子ポンプ等の真空ポンプ5で排気され減圧下におかれる。このとき、ベース真空度は $10^{-5}$  Pa以下であり、装置内の水の分圧は常に $10^{-4}$  Pa以下に保たれている。装置上部にはラジカル源4が装着され、マイクロ波を印加することにより酸素や窒素のラジカルが照射される。ラジカル源には、封止バルブ10とマスフローコントローラ6を介して酸素もしくは窒素のガスボンベ8が装着される。

【0023】本堆積装置において、有機金属原料は次の2通りの方法で供給される。その一つは、液体の有機金属原料を所定の温度に加熱して蒸気圧を高め、マスフローコントローラを介して成膜室に導入する方法であり、本装置には加熱機構つき原料シリンダ7、マスフローコントローラ6、および封止バルブ10が備えられている。もう一つの方法は、液体マスフローコントローラにより液体の有機金属原料の液量を制御し、その後、気化器で液体を気化させて反応室内に供給する方法である。本装置では、液体シリンダ12と、液体を加圧して送液するためのヘリウムガスボンベ13、液体マスフローコントローラ11、気化器9、および封止バルブ10が備えられている。加熱により蒸気圧を容易に高められる場合はマスフローコントローラを使用する前者の方法、蒸気圧が低い材料には気化器を用いる後者の方法が適用される。また、本装置には基板加熱のためのヒータ2が装着されており、基板3はヒータ2で加熱される。

【0024】上記構造の気相原子層堆積装置を用いて種々の絶縁膜を形成した例を下記各実施例で述べるが、各実施例の説明に先立ち、まず、原料のみ塩化物原料に代えて有機金属原料を用いる手法で絶縁膜を形成した。具体的には、有機金属原料にターシャリーブトキシ・ハフニウム{Hf(OctBu)<sub>3</sub>}を用いて、酸化剤には従来の水を使用し、両者を交互に照射して原子層成長を試みた。成膜条件としては、基板温度300℃とし、それぞれの照射分圧を100 Paとし、水の照射時間を5秒、ハフニウム照射時間を10から30秒とした。

【0025】上記方法で成膜した結果を図2に示す。図2は、1サイクル当りの原料照射時間と、1サイクル当りの堆積膜厚との関係を示しており、ターシャリーブト

キシドと水とを交互照射した場合、照射時間の増加と共に膜厚は飽和することなく上昇している。すなわち、これは、ターシャリープトキシドが基板上に飽和吸着せずに通常の気相堆積反応が進行していることを示すものである。なお、水分圧が小さくなればなるほど水と有機金属原料との反応が抑制され飽和吸着が起りやすくなるが、ホットウォールを設けたり大型の真空排気装置を用いても水分圧を十分に小さくすることは困難であり、塩化物原料に代えて単に有機金属原料を用いる手法では原子層ごとの堆積が行えない。

【0026】そこで、本願発明では、原料として金属塩化物に代えて有機金属原料を用いるのみならず、酸化剤として従来から用いられている水に代えて酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルを用いて堆積反応を行うことを特徴としている。以下に本発明の方法で実際に絶縁膜を堆積した結果について記載する。

【0027】〔実施例1〕まず、本発明の第1の実施例に係る気相堆積方法について、図3乃至図7を参照して説明する。なお、第1の実施例は、ハフニウムの酸化物を原子層ごとに堆積した例を示すものである。

【0028】ハフニウムの原料にはターシャリープトキシ・ハフニウム ( $\text{Hf}(\text{OtBu})_4$ ) を用いている。基板3には8インチのシリコン基板を用いて、あらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成した。原料をおよそ80℃に加熱し、マスフローコントローラ6を介して成膜室1に導入した。ターシャリープトキシドの照射分圧は100Paであり、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。そして、基板温度300℃まで加熱した後、原料-酸素ラジカルという順に交互に40サイクル照射した。

【0029】1サイクルあたりの原料照射時間と1サイクルあたりの堆積膜厚との関係を図3に示す。図3から分かるように、有機金属原料と酸素ラジカルを交互照射することにより、照射時間5秒程度以上で基板上に有機金属原料が飽和吸着していることがわかる。この結果から、酸素ラジカルを酸化剤に用いることにより、有機金属原料を用いて原子層ごとに金属酸化物が堆積可能であることが明らかとなった。

【0030】上記飽和吸着反応の様子を図4を参照して説明する。まず、図4(a)において、シリコン基板14上にラジカル酸化によってシリコン酸化膜15を形成した後、(b)に示すように、シリコン酸化膜15上に有機金属原料16を飽和吸着させる。このとき、有機金属材料16が自己分解しなければ、吸着される有機金属材料16の量は一定の値となる。その後、(c)に示すように、本発明の特徴部分である酸素ラジカル17を照射し、飽和吸着した有機金属材料を酸化して金属酸化物薄膜18を1層形成する。このとき、1層の膜厚は飽和吸着される有機金属材料の大きさに依存し、厳密な意味

では1原子層以下の値程度となる。そして、(b)、(c)の工程を交互に繰り返すことによって、所望の膜厚の金属酸化物薄膜を形成することができる。

【0031】また、本実施例の方法では成膜に水を使用しないため、成膜室1内の水分圧は常に $10^{-4}$  Pa以下に保たれており、原料と水との気相反応を完全に抑制することができた。また、原料照射時に残留酸素と原料が気相で反応することではなく、一方、ラジカルも完全に失活しているため、ラジカルと原料が気相で反応することも見られなかった。

【0032】そして、本実施例の方法では、原子層ごとの成膜をおこなうことができるため、膜厚の面内均一性を極めて良好にすることができ、40サイクル交互照射した膜厚3nmのハフニウム酸化物膜の8インチウエハ内の膜厚のばらつきを、 $\pm 0.05$  nm以内に抑えることができた。また、原料に塩素を含有していないので、膜中残留塩素に起因するその後の工程での特性劣化を防止することを可能とした。

【0033】なお、基板温度を350℃および400℃に変えて同様の堆積実験を行ったところ、上記温度では原料の激しい自己分解が発生し原子層成長を行うことが出来なかった。この結果を図5を参照して説明する。図5から分かるように、温度が300℃以下の領域では、温度上昇に伴って堆積速度は緩やかに増加するが、300℃を境にして堆積速度が急激に増加している。これは、堆積した原料が激しく自己分解し酸素ラジカルが無い状況でも通常のCVD反応による成長が進行するためである。

【0034】また、各々の領域における膜の構造及び活性化エネルギーから、飽和吸着が起こる300℃以下の領域では、形成される膜はアモルファス状態であり、一方、激しい自己分解反応が伴う300℃以上の領域では、多結晶状態であることを確認している。この結果から、本実施例の方法で原子層ごとの堆積を行うには、基板温度は堆積される膜がアモルファス状態となる温度、具体的には有機金属原料としてターシャリープトキシ・ハフニウムを用いる場合には300℃以下とすることが望ましいことが分かった。

【0035】また、図6に示すように、二次イオン質量分析法により膜中の不純物炭素量を測定したところ、炭素は表面と基板界面に多く存在し、酸素ラジカルを照射した膜(図の右側)の残留炭素量は、水を照射したもの(図の左側)に比べて低減することが明らかになった。このように、水に代えて酸素ラジカルを使用することにより、不純物含有量を低減することができ、上記方法で形成した膜ではリーク電流も水を照射したものに比べて大幅に抑制することができる。

【0036】この効果を図7を参照して説明する。図7は、気相原子層堆積装置を用いて形成した $\text{HfO}_2$ のSiO<sub>2</sub>に換算した膜厚における電気特性(リーク特性)

を示すものであり、水を照射して形成した従来方法に比べて大幅にリーク電流が低減され、本実施例の方法は、膜厚の制御性のみならず、絶縁膜としての性能も向上させる効果があることを示している。

【0037】ここで、図7は、アニールなしの状態でのリーク特性を示しており、成膜直後の段階においても膜質が優れていることを示しているが、アニール処理を施すことによって更にリーク電流を低減することができ、アニールの条件としては、成膜直後に真空中もしくは窒素、酸素、水素雰囲気中において500～950℃

程度の温度で10分程度処理することが好ましく、気相原子層堆積装置で成膜後、引き続き真空中にてアニールを行う方法が更に好ましい。

【0038】なお、上記方法で成膜した金属化合物薄膜を用いてデバイスを製作する場合、一般に、ゲート絶縁膜の界面準位を低減するため、又は、ソース・ドレイン活性化のためにアニールが施されるため、このような場合には、本実施例の方法で成膜した膜に対して別途アニール処理を施さなくてもリーク電流を低減することができる。

【0039】なお、有機金属化合物としてターシャリーブトキシド以外にも、アセチルアセトネート・ハフニウム $\{Hf(Acac)_4\}$ 、ジエチルアミノ・ハフニウム $\{Hf(NEt_2)_4\}$ を用いた場合にも同様の効果が得られ、有機金属原料としてターシャリーブトキシルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミノ・ジルコニウムを用いた場合は、ジルコニウム酸化膜を原子層ごとに堆積できることを確認した。

【0040】更に、本実施例で示した酸素ラジカルの代わりに、窒素ガスあるいはアンモニアから発生させた窒素ラジカルを用いることにより、有機金属の窒化反応が生じて、金属の窒化物を原子層ごとに堆積可能であり、また、NO、N<sub>2</sub>O又はNO<sub>2</sub>を含むNO系ガスから生成される混合ラジカルを用いることにより、有機金属の酸窒化反応が生じて、金属の酸窒化物を原子層ごとに堆積可能であることを確認した。

【0041】[実施例2]次に、本発明の第2の実施例に係る気相堆積方法について説明する。なお、第2の実施例は、ランタノイド系元素に本願発明を適用した例について記載するものである。

【0042】第2の実施例では、ジビパロイルメタネート(DPM)・ランタン、 $\{La(C_1H_5O_2)_3\}$ を原料に用いた。ランタンのDPMは室温で白色の粉末であり、これを酢酸ブチル中に0.1mol/Lで溶解した溶液を0.1g/minの割合で気化させて、200℃以上に加熱した配管を通して成膜室1内に導入した。ランタンDPMの照射分圧は100Paであり、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。基板3には、8インチのシリコン基板上にあらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成したものを

用いた。

【0043】基板温度300℃まで加熱した後に、原料-酸素ラジカルという順に40回交互に照射し、膜厚3nm堆積させたところ、前記した第1の実施例と同様に、1回あたりの原料照射時間5秒以上で飽和吸着をおこし、原子層ごとの堆積が可能であることを確認した。また、原子層ごとの成膜を実現することにより、膜厚の面内均一性を極めて良好とすることができ、膜厚3nmのランタン酸化膜の8インチウエハ内での膜厚のばらつきを±0.05nm以内に抑えることができた。更に、第1の実施例と同様に、水を用いたものに比べて、膜中残留炭素量を低減することができた。

【0044】なお、本実施例においても、350℃以上に基板温度を加熱すると、原料の自己分解が生じて原子層ごとの成長を行うことはできなかった。また、ランタンの絶縁膜は1050℃の熱処理により上部のポリシリコンと反応することはなく、劣化は見られなかった。ランタン以外にも、テルビウム、エルビウム、ホルミウム、ジスプロシウム、プラセオジウムのDPM化合物を用いても同様の効果が得られた。

【0045】また、本実施例で示した酸素ラジカルの代わりに、窒素ガスあるいはアンモニアから発生させた窒素ラジカル、NO、N<sub>2</sub>O又はNO<sub>2</sub>を含むNO系ガスから生成される混合ラジカルを用いることにより、有機金属の窒化反応、酸窒化反応が生じて、金属の窒化物又は酸窒化物を原子層ごとに堆積可能であることを確認した。

【0046】[実施例3]次に、本発明の第3の実施例に係る気相堆積方法について、図8及び図9を参照して説明する。図8は、水照射又は酸素ラジカル照射によってAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を形成した場合における飽和吸着特性を示す図であり、図9は、水照射と酸素ラジカル照射の場合のAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気特性を示す図である。

【0047】原料にトリメチルアルミニウム(TMA)を用い、基板3には他の実施例と同様に、8インチのシリコン基板上にあらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成した基板を用いた。原料をおよそ80℃に加熱し、マスフローコントローラ6を介して成膜室1に導入した。トリメチルアルミニウムの照射分圧は100Paであり、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。

【0048】基板温度300℃まで加熱した後に、原料-酸素ラジカルという順に交互に40回照射したところ、第1及び第2の実施例と同様に、原料照射時間5秒以上で飽和吸着をおこすことが分かり、原子層ごとの堆積を可能とした。一方、原料-水という順に交互に40回照射したところ、トリメチルアルミニウムでは原料照射時間10乃至15秒以上ではば飽和吸着を起こした。

【0049】ハフニウム原料を用いた第1及び第2の実施例では、水照射では飽和吸着は起こさないのに対し、

トリメチルアルミニウムでは水照射では飽和吸着が起こるのは、原料の反応性の違いによるものであり、トリメチルアルミニウムはハフニウム原料に比べて水に対する反応性が小さいために通常のCVD反応が抑制されるためと考えられる。

【0050】しかしながら、トリメチルアルミニウムを用いる場合においても、図8に示すように、水照射では原料供給時間能増加に伴い、多少膜厚が増加しており、わずかながらCVD反応を伴っていると考えられる。一方、ラジカル照射では明確な飽和吸着特性を示しており、より緻密に堆積される金属酸化物薄膜の膜厚を制御することができると共に、前記した実施例に記載したように、ラジカル酸素が有機金属中の炭素を除去する機能を有するため、水照射で形成した膜に比べて電気特性を良好にすることができる。従って、 $Al_2O_3$ の成膜においても、ラジカル照射の方が優れていると言える。

【0051】この効果を図9を参照して説明する。図9は、気相原子層堆積装置を用いて形成した $Al_2O_3$ の $SiO_2$ に換算した膜厚における電気特性（リーク特性）を示すものであり、水を照射して形成した従来方法に比べて大幅にリーク電流が低減されており、本実施例の方法は、膜厚の制御性のみならず、絶縁膜としての性能も向上させる効果があることを示している。

【0052】このように、水を用いてもほぼ飽和吸着が可能で $Al_2O_3$ の成膜に関しても、酸素ラジカルを用いることにより、膜厚の制御性を向上させることができ、また、酸素ラジカルによる炭素の除去効果により膜のリーク電流を低減することができる。なお、酸素ラジカルに代えて、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルを用いることができるのは前記した実施例と同様である。

【0053】〔実施例4〕次に、本発明の第3の実施例に係る気相堆積方法について、図10を参照して説明する。図10は、トリメチルアルミニウム（TMA）と、ターシャリーブトキシ・ハフニウムを混合した場合の、混合比と膜組成との関係を示す図である。なお、第4の実施例は、ハフニウムアルミネートを堆積した例について示すものである。

【0054】原料にトリメチルアルミニウムとターシャリーブトキシ・ハフニウムを用いて、両者を混合して堆積した。基板3には他の実施例と同様に、8インチのシリコン基板上にあらかじめ1nm以下の熱酸化膜を形成した基板を用いた。有機金属原料の照射分圧を合計で100Paとし、酸素ラジカルは、酸素分圧1Paで10Wの電力を印加して発生させた。

【0055】基板温度300℃まで加熱した後、原料—酸素ラジカルという順に交互に40回照射したところ、第1乃至第3の実施例と同様に、原料照射時間5秒以上で飽和吸着をおこすことが分かり、原子層ごとの堆積を可能とした。なお、本実施例においても、350℃

以上に基板温度を加熱すると、原料の自己分解が生じて原子層ごとの成長を行うことはできなかった。

【0056】次に、原料の流量比に対する組成変化を図10に示す。両者の混合比を変えることにより、組成は $Al_2O_3$ から $HfO_2$ まで連続的に変化した。それに伴い、膜の比誘電率も $Al_2O_3$ の値9から $HfO_2$ の値30まで直線的に変化した。ハフニウム含有量50%以下の絶縁膜では、1050℃の熱処理後も結晶化を起こさず、さらには上部のポリシリコン電極とも反応せず、劣化は見られなかった。

【0057】また、ハフニウム原料としてターシャリーブトキシド以外にも、アセチルアセトネート・ハフニウム $\{Hf(Acac)_4\}$ 、ジエチルアミノ・ハフニウム $\{Hf(NEt_2)_4\}$ を用いた場合にも、同様の効果が得られることを確認した。さらに、有機金属原料としてターシャリーブトキシ・ジルコニウム、アセチルアセトネート・ジルコニウム、ジエチルアミノ・ジルコニウムを用いた場合は、ジルコニウムアルミネート膜を原子層ごとに堆積可能であることを確認した。また、本実施例で使用したトリメチルアルミニウムに代えて、テトラメチルシランを用いることにより、ハフニウムもしくはジルコニウムを含有したシリケートも形成できることを確認した。

【0058】〔実施例5〕次に、本発明の第5の実施例に係る気相堆積方法について説明する。第5の実施例は、下地シリコン基板上にシリコン酸化膜と金属酸化物絶縁膜を連続成膜した例を示すものである。

【0059】まず、弗酸浸漬処理により自然酸化膜を除去した後、シリコン基板を装置内に導入し、基板温度400℃、酸素分圧1Pa、電力10ワットで酸素ラジカルを5秒間発生させ、下地シリコン基板の酸化処理を行った。これにより1nm以下のシリコン酸化膜を形成した。続いて、基板温度を300℃まで冷却し、前記した第1乃至第4の実施例に記載した手法と同様の手法により、有機金属原料と酸素ラジカルの交互照射を40回行い、シリコン酸化膜と金属酸化物絶縁膜を連続的に堆積した。この積層膜を二次イオン質量分析法で調べたところ、本実施例によりシリコン酸化膜と金属絶縁膜界面の残留炭素量をさらに低減することができ、膜のリーク電流をさらに抑制することができた。

【0060】また、本実施例で示した酸素ラジカルの代わりに、窒素ガスあるいはアンモニアから発生させた窒素ラジカルを用いることにより、基板および有機金属の窒化反応が生じて、シリコン窒化膜上に金属の窒化物を連続的に堆積可能であることも確認した。また、 $NO$ 、 $N_2O$ 又は $NO_2$ を含む $NO$ 系ガスから発生させた混合ラジカルを用いることにより、基板および有機金属の酸窒化反応が生じて、シリコン酸窒化膜上に金属の酸窒化物を連続的に堆積可能である。

【0061】なお、上記各実施例では、ジルコニウム、



ハフニウム、アルミニウム、ランタノイドの酸化物について記載したが、本発明は上記実施例に限定されるものではなく、タングステン、タンタル、チタン、などの広範囲な金属元素の化合物にも適用可能である。また、上記実施例では本願発明の方法により形成した絶縁膜をゲート絶縁膜に適用した場合について記載したが、本願発明の手法はゲート絶縁膜の形成用途のみに限定されるものではなく、シリコン集積回路の多層配線層に用いられるバリア層等で、原子層ごとに緻密な膜を堆積する場合や、DRAMキャパシタの容量絶縁膜にも適用可能である。

【0062】上記バリア層としては、例えば、有機金属化合物原料としてテトラジメチルアミノチタンを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTiN、又は、前記有機金属化合物原料ペンタジメチルアミノタンタルを用い、窒素ラジカルを照射して形成されるTa<sub>2</sub>N等を用いることができる。

【0063】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、有機金属化合物と酸素ラジカル、窒素ラジカル又は酸素と窒素の混合ラジカルとを交互に照射することにより、金属の酸化物、窒化物及び酸窒化物薄膜を原子層ごとに気相堆積することを可能となり、きわめて高い均一性と信頼性を得ることができる。また、アルミネートやシリケート、ランタノイド絶縁膜を原子層ごとに気相で堆積することを可能とした。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の気相堆積装置の概略構成を示す図である。

【図2】有機金属化合物と水とを交互照射した場合の、1サイクルあたりの膜厚と、原料照射時間との関係を示す図である。

【図3】有機金属化合物と酸素ラジカルを交互照射した場合の、1サイクルあたりの膜厚と、原料照射時間との\*

\* 関係を示す図である。

【図4】飽和吸着の様子を模式的に示す図である。

【図5】成膜温度と成膜速度との関係を示す図である。

【図6】本発明の方法と従来方法とで堆積した膜の深さ方向の元素分布を示す図である。

【図7】本発明の第1の実施例に係るHfO<sub>2</sub>の電気特性を示す図である。

【図8】有機金属化合物と酸素ラジカル又は水を交互照射した場合の、1サイクルあたりの膜厚と、原料照射時間との関係を示す図である。

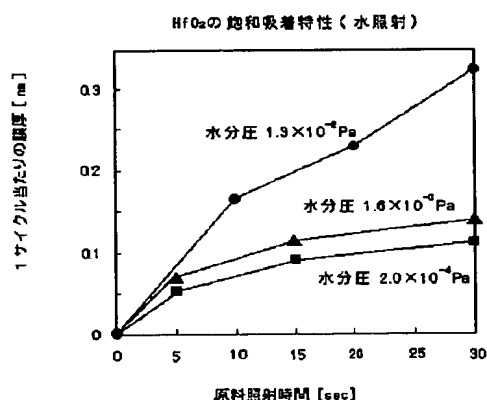
【図9】本発明の第3の実施例に係るAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の電気特性を示す図である。

【図10】トリメチルアルミニウムと、ターシャリーブトキシ・ハフニウムを混合した場合の、混合比と膜組成との関係を示す図である。

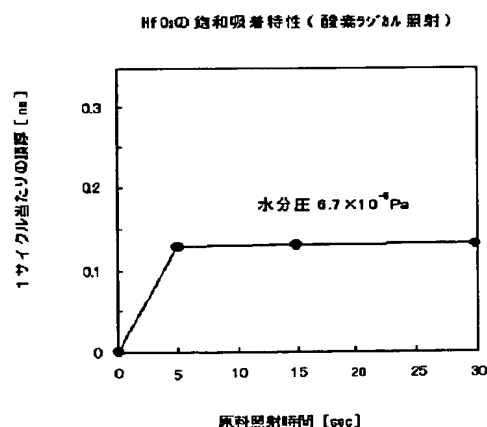
【符号の説明】

- 1 成膜室
- 2 ヒータ
- 3 基板
- 4 ラジカル源
- 5 真空ポンプ
- 6 マスフローコントローラ
- 7 原料シリンダ
- 8 酸素もしくは窒素ボンベ
- 9 気化器
- 10 封止バルブ
- 11 液体マスフローコントローラ
- 12 液体原料シリンダ
- 13 ヘリウムガスボンベ
- 14 シリコン基板
- 15 シリコン酸化膜
- 16 有機金属材料
- 17 酸素ラジカル
- 18 金属酸化物薄膜

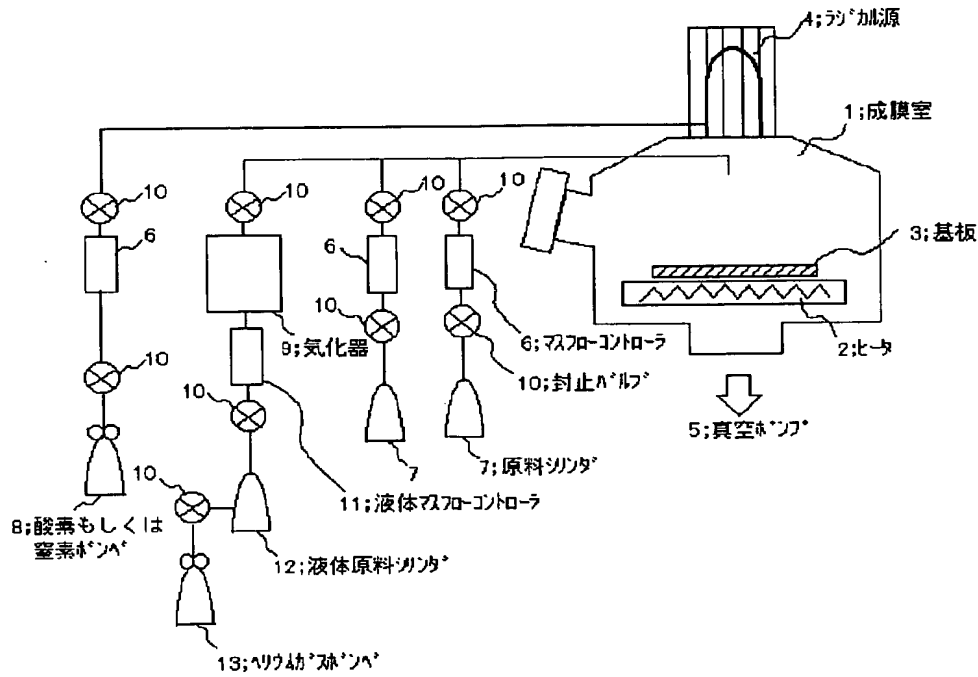
【図2】



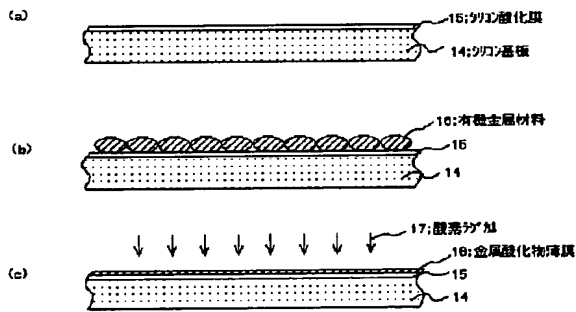
【図3】



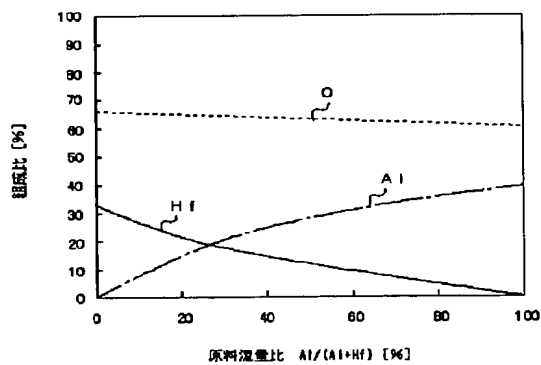
【図1】



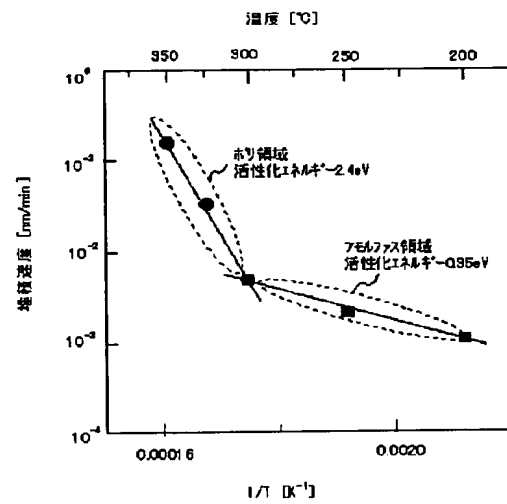
【図4】



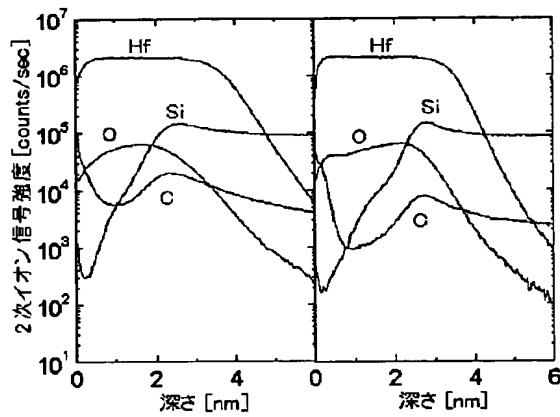
【図10】



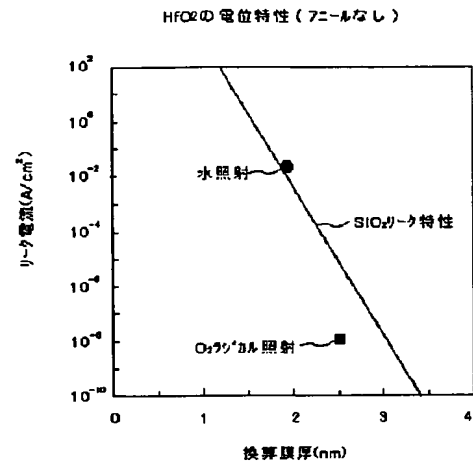
【図5】



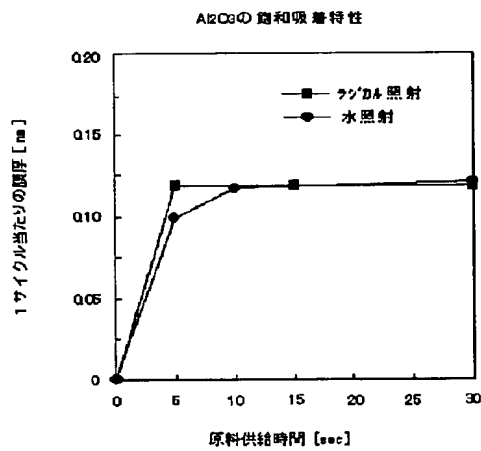
【図6】



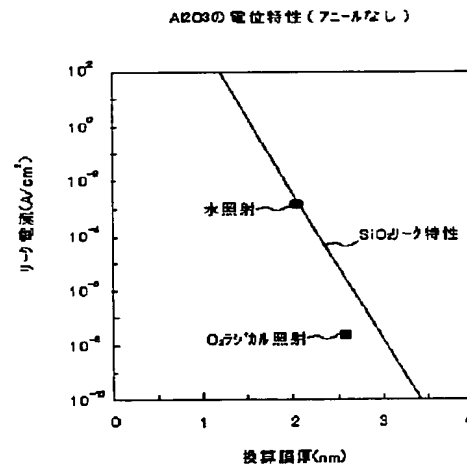
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

H 0 1 L 21/285  
21/3205  
21/8242  
27/108  
29/78

識別記号

F I

H 0 1 L 21/285  
21/88  
29/78  
27/10

テーマコード(参考)

P 5 F 1 4 0  
R  
3 0 1 G  
6 5 1

F ターム(参考) 4K030 AA11 BA38 BA42 BA43 CA04  
EA01 FA10 HA01 JA09 JA10  
LA15  
4M104 BB30 BB32 DD45 EE03 EE16  
FF18  
5F033 HH32 HH33 MM05 MM13 PP02  
PP11  
5F058 BC03 BD05 BF01 BF23 BF27  
BF29 BF30  
5F083 AD11 GA06 JA01 JA02 JA39  
JA40 PR21  
5F140 AA00 AA19 BA01 BD01 BD02  
BD05 BD11 BE07 BE08 BE09  
BE16